

POWERED BY **Dialog**

Basic Patent (Number,Kind,Date): JP 2052360 A2 900221**PATENT FAMILY:****Japan (JP)**

Patent (Number,Kind,Date): JP 2052360 A2 900221

ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY (English)

Patent Assignee: FUJITSU LTD

Author (Inventor): OGATA MICHIKO; TSUKAMOTO KOJI; KAMISAKA TOMOZUMI;
WATANUKI TSUNEO; SARUWATARI NORIO

Priority (Number,Kind,Date): JP 88201897 A 880815

Applic (Number,Kind,Date): JP 88201897 A 880815

IPC: * G03G-005/06

CA Abstract No: ; 113(14)123850M

Derwent WPI Acc No: ; C 90-102653

JAPIO Reference No: ; 140223P000139

Language of Document: Japanese

INPADOC/Family and Legal Status

© 2004 European Patent Office. All rights reserved.

Dialog® File Number 345 Accession Number 9156709

⑫ 公開特許公報(A) 平2-52360

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月21日

G 03 G 5/06

3 1 6 Z

6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-201897

⑰ 出 願 昭63(1988)8月15日

⑱ 発 明 者 緒 方 道 子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑲ 発 明 者 塚 本 浩 司 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑳ 発 明 者 上 坂 友 純 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

㉑ 発 明 者 綿 貫 恒 夫 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

㉒ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

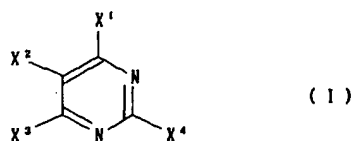
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層して成る積層型電子写真感光体において、電荷輸送層中に一般式(1)：



(式中、X¹～X⁴は独立に水素、炭素数1～5の低級アルキル基、炭素数1～5の低級アルコキシ基又はC₁～C₅低級アルキル、C₁～C₅低級アルコキシ若しくはC₁～C₅低級アルコキシ基で置換されていてもよいC₆～C₁₂アリール基で置換されたアミノ基、又はこれらの基で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基を示し、またX¹とX²又はX³とX⁴とは一緒になって芳香族環若しくは複素環を形成してもよい)

(1)

で表されるピリミジン誘導体を含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体。

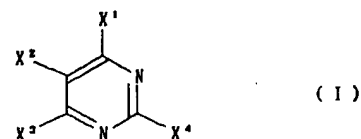
3. 発明の詳細な説明

(概要)

電子写真方式を応用した複写機、プリンターなどに広く適用することができる電子写真感光体に関し、

感度が高く、残留電位が低く、かつ繰り返し使用しても帯電電位や残留電位などの特性の低下をきたさない有機系電子写真感光体を提供することを目的とし、

導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層して成る積層型電子写真感光体において、電荷輸送層中に一般式(1)：



(式中、X¹～X⁴は独立に水素、炭素数1～5の低級アルキル基、炭素数1～5の低級アルコキシ

(2)

シ基又は $C_1 \sim C_3$ ；低級アルキル、 $C_1 \sim C_3$ ；低級アルコキシ若しくは $C_1 \sim C_3$ ；低級アルコキシ基で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{12}$ ；アリール基で置換されたアミノ基、又はこれらの基で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基を示し、また X^1 と X^2 又は X^3 と X^4 とは一緒になって芳香族環若しくは複素環を形成してもよい）で表されるピリミジン誘導体を含有せしめることによって電子写真感光体を構成する。

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真方式を応用した複写機、プリンターなどに広く適用することができる電子写真感光体に関する。

電子写真方式としては、帯電、露光、現像、転写および定着の各工程の繰り返しによって印刷物を得る方法が一般的である。帯電工程では、光導電性を有する感光体の表面に正または負の均一静電荷を施す。これに続く露光工程では、感光体の表面にレーザー光などを照射して特定部分の表面

電荷を消去することにより感光体上に画像情報に対応した静電潜像を形成する。次に、現像工程において、この潜像をトナーと呼ばれる粉体インクによって静電的に現像することにより感光体上にトナーによる可視像を形成する。最後に、定着工程において、このトナー像を記録紙上に静電的に転写し、熱、光、又は圧力などによりトナー像を記録紙上に融着させることにより印刷物を得ることができる。

〔従来の技術〕

前記した光導電性を有する感光体としては、従来セレン系に代表される無機感光体が広く使用されていた。この無機感光体は感度が高い上に機械的摩耗に強く、高速・大型機に適しているという特長を有するが、その反面、真空蒸着法で製造しなければならないこと、人体に有害であるため回収する必要があることなどの理由によりコストが高く、メンテナンスフリーの小型・低価格機への適用が困難であるという問題点を有していた。

(3)

無機感光体に代わるものとして有機感光体が開発されている。これは塗布法によって製造できるため、量産によるコスト低減が容易に可能であること、セレンなどの無機物を用いる無機感光体に比べて材料選択範囲が広いこと、有害でない化合物を選択できること、ユーザ廃棄によるメンテナンスフリー化も可能であること、などという特長をもつ。

特に、最近、電荷発生層3と電荷輸送層2を支持体4上に積層した機能分離積層型感光体1（第1図参照）が注目されている。電荷発生層3は入射光を吸収して電子・正孔ペア（キャリアペア）を発生させる機能を有し、電荷輸送層2はその表面に帯電を保持すると共に、電荷発生層3で発生したキャリアの片方を感光体1の表面まで輸送して静電潜像を形成させる機能を持つ。電荷発生層3は、光を吸収してキャリアペアを発生させる電荷発生物質を、蒸着膜にするかあるいはバインダー樹脂中に分散させて薄膜とすることによって形成する。電荷発生物質としてはアゾ系顔料やフタ

(4)

ロシアニンなどが知られており、バインダー樹脂としてはポリエステルやポリビニルブチラールなどが用いられている。電荷輸送層2は、キャリア輸送能を有する電荷輸送物質をバインダー樹脂中に相溶させて形成する。電荷輸送物質としては電子を輸送する性質を持つトリニトロフルオレノシやクロラニルなどの電子輸送性電荷輸送物質と、正孔を輸送する性質を有するヒドラゾンやピラゾリンなどの正孔輸送性電荷輸送物質があり、バインダー樹脂としてはポリカーボネートやスチレン・アクリルなどが使用される。

このように感光体の機能を二つの層に分離することにより、それぞれの機能に最適な化合物をほぼ独立に選択することができ、感度、分光特性、機械的耐摩耗性などの諸特性を向上させることができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前記した有機感光体は、セレンなど従来の無機系感光体に比べると、その感度が未だ低

(5)

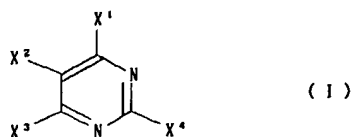
(6)

く、高速プリンタへの適用は困難であった。また、帯電-露光のプロセスを繰返すに従って帯電の際発生するオゾンや高輝度で照射されるレーザー光などによって電荷輸送物質が劣化をおこし、帯電電位の低下や残留電位の上昇による印字品位の低下がおこってしまうという欠点があった。

従って、本発明はかかる従来の有機感光体の欠点を排除して、感度が高く、残留電位が低く、かつ繰返し使用しても帯電電位や残留電位などの特性の低下をきたさない有機系電子写真感光体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明に従えば、前記した課題は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層して成る積層型電子写真感光体において、電荷輸送層中に一般式(1)：



(7)

アゾ系、フタロシアニン系、インジゴ系、ペリレン系、スクアリウム系、キノン系などの各種の染料や顔料を使用できるが、これらの電荷発生物質のうちでは、特にフタロシアニン系顔料を用いると良好な感度を得ることができる。フタロシアニンとしては例えば無金属フタロシアニンや銅フタロシアニン、塩化アルミニウムフタロシアニン、チタニウムフタロシアニン、バナジウムフタロシアニン、インジウムフタロシアニンなど各種の金属フタロシアニンを用いることができる。電荷発生層は支持体上にこれらの電荷発生物質を蒸着するか、あるいはバインダー樹脂と共に溶媒中に分散させたものを塗布・乾燥させることにより形成する。かかるバインダー樹脂としては例えばポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリアミド、エポキシ、シリコンなど各種の樹脂、あるいはカゼインなどの成膜性を有する各種有機化合物を用いることができ、下地への密着性や電荷発生物質の分散性を考慮してこれらの中から適宜選択して使用する。溶媒は、用い

(9)

(式中、 $X^1 \sim X^4$ は独立に水素、炭素数1~5の低級アルキル基、炭素数1~5の低級アルコキシ基又は $C_1 \sim C_5$ 、低級アルキル、 $C_1 \sim C_5$ 、低級アルコキシ若しくは $C_1 \sim C_5$ 、低級アルコキシ基で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{12}$ アリール基で置換されたアミノ基、又はこれらの基で置換されていてもよい炭素数6~12のアリール基を示し、また X^1 と X^2 又は X^3 と X^4 とは一緒になって芳香族環若しくは複素環を形成してもよい)で表されるピリミジン誘導体を含有せしめた電子写真感光体によって解決される。

本発明において使用される導電性支持体としては感光体をアースし得るものなら何でもよく、各種金属円筒、導電性を施した樹脂や紙などの円筒、絶縁性円筒表面に金属を蒸着したもの、あるいは絶縁性円筒上に金属膜や導電性を有する有機膜を施したもの、および上記と同様の構成を有するフィルムなどを用いることができる。

本発明において電荷発生層を構成する、あるいは電荷発生層に含有される電荷発生物質としては、

(8)

る電荷発生物質とバインダー樹脂に合わせて選択するが、一般的にはテトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ヘキサン、エーテル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、キシレン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、酢酸エチルなどの各種有機溶媒を単独あるいは混合して用いることができる。支持体への塗布方法としては浸漬コート、スプレーコート、ワイヤーバーコート、ドクターブレードコートなどがある。膜厚一般には0.01~3 μ m程度であるが、1 μ m以下とするのが望ましい。

本発明においては、電荷輸送層は、前記構造式(1)で示されるピリミジン誘導体をバインダー樹脂と共に溶媒に溶解させ、電荷発生層上に塗布・乾燥させることによって形成することができる。このピリミジン誘導体の具体的な化合物は以下の第1表に示す通りである。

(10)

第 1 表

No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	CH ₃	H	C ₂ H ₅	$-N(\text{C}_6\text{H}_5)_z$
2	CH ₃	H	$-N(\text{C}_6\text{H}_4)_z$	$-N(\text{C}_6\text{H}_4)_z$
3	CH ₃	H	CH ₃	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_z$
4	H	$-N(\text{C}_6\text{H}_5)_z$	H	$-N(\text{C}_6\text{H}_5)_z$
5	CH ₃	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_z$	CH ₃	$-N(\text{C}_6\text{H}_5)_z$
6	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_z$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_z$	H	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_z$
7	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_z$	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_z$	H	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_z$
8	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5)_z$	H	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5)_z$	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5)_z$

(11)

第 1 表 (続き)

No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
9	$-N(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_z$	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-C}_6\text{H}_5$
10	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_5)_z$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_5)_z$	H	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_5)_z$
11	C ₂ H ₅	H	H	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_5)_z$
12	H	共同でベンゼン環を形成		$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_z$
13	共同でベンゼン環を形成		$-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5)_z$	CH ₃

(12)

本発明において、電荷輸送層のバインダー樹脂としては例えばポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリル-スチレン樹脂、ポリスルホンなど公知のものが使用できる。溶媒は用いるバインダー樹脂などに合わせて電荷発生層の塗工に用いたのと同様の物の中から適宜選択する。塗布方法は電荷発生層の場合と同様の方法を用いることができる。膜厚は一般には5～50 μ mであるのが好ましいが、10～30 μ mとするのが更に望ましい。

電荷輸送層中に含有させる前記一般式(1)のビリミジン誘導体の含量には特に制限はないが、一般には電荷輸送層中に固型分として20～70重量%、好ましくは30～60重量%である。この含量が少な過ぎると、感度向上などの本発明の目的が達成しにくくなり、逆に多過ぎると膜強度が落ちる傾向にある。

なお、本発明の電子写真感光体において、電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は反対にしても良い。

(13)

(実施例)

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。以下の例において「部」は特にことわらない限り重量基準である。

実施例1

2-アミノ-4,6-ジメチルビリミジン6.1g、p-ヨードアニソール23.4g及び炭酸カリウム20gをニトロベンゼン50mlに添加し、金属銅触媒0.5gの存在下に10時間加熱還流させて前記第1表の化合物No3を合成した。得られた所望化合物はカラムクロマトグラフ分離して精製し、純生成物1.1gを得た。

次に酸化チタンフタロシアニン1部、ポリエステル1部、ジクロロメタン9部及びジクロロエタン9部を硬質ガラスボールと硬質ガラスボットを用いて24時間分散混合し、これをアルミ蒸着ポリエステルフィルムのアルミ面上にドクターブレードで塗布し、100℃で1時間乾燥させて膜厚約0.3 μ mの電荷発生層を得た。

(15)

導電性支持体と電荷発生層との間には、接着性の改良、支持体表面の平坦化、支持体表面の欠陥被覆、ホットキャリアの注入制御、帯電受容性及帯電保持率の改良などの目的で下引層を設けても良い。下引層の構成材料としては、電荷発生層や電荷輸送層に用いられる各種バインダー樹脂やカゼインなどのように成膜性を有する材料単独、あるいはそれらの中に導電性物質を含有させて抵抗値を例えば $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下に調整したものなどを用いることができる。下引層の抵抗値を調整する場合の導電性物質としては、各種金属粉、導電性金属酸化物粉、カーボンなど、導電性を有するものなら何でも使用することができる。

(作用)

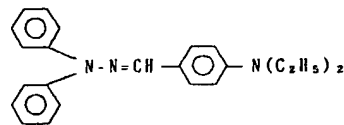
本発明では電子写真感光体の電荷輸送層に前記した一般式(1)のビリミジン誘導体を使用するため、高い感度と優れた連続使用安定性を得ることができる。

(14)

その後、第1表に示したNo3のビリミジン誘導体1部及びポリカーボネート1部をテトラヒドロフラン10部に溶解させ、前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、70℃で2時間乾燥させて膜厚約17 μ mの電荷輸送層を形成し、実施例1の感光体を得た。

比較例1

実施例1において、電荷輸送物質であるビリミジン誘導体の代わりに下記構造式で示されるヒドラゾン誘導体を用いた以外は実施例1と同様にし、比較例1の感光体を得た。



上記2種の感光体に対し次の測定を行ない、その性能を評価した。

まず-5kVでコロナ帯電し、1秒後の表面電位を $V_0(V)$ とする。その瞬間から780nmの入射光で露光を行い、表面電位が V_0 の半分になるまで

(16)

の時間 $t_{1/2}$ を求めて半減露光量 $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) を計算する。さらに露光開始後 10 $t_{1/2}$ の表面電位 (残留電位) $V_r(V)$ を記録し、最後に 630nm の LED で除電してプロセスを終える。このプロセスをそれぞれ 10000 回繰り返した結果を第 2 表に示す。

第 2 表の結果から明らかなように、本発明に係る実施例 1 の感光体は比較例 1 のものに比べて $E_{1/2}$ の値が小さく、したがって高密度である。さらに、10000 回連続試験の後も感度の低下や残留電位 V_r の上昇を生じておらず、特性の劣化はほとんど無いと考えられる。これに対し比較例 1 の感光体は初期には比較的良好な特性を示すにもかかわらず、連続試験後には感度の低下、残留電位の上昇を伴い、感光体が劣化 (あるいは疲労) しているのがわかる。

実施例 2 ~ 5

実施例 1 において電荷輸送層のピリミジン誘導体として第 2 表に示したものを用了以外は全く同様にして実施例 2 ~ 5 の感光体を試作した。

この感光体に対し実施例 1 と同様の試験を行った結果を第 2 表に示す。

第 2 表

No.	化合物 No. (第 1 表 参照)	初 期			10000 回後		
		V_o	$E_{1/2}$	V_r	V_o	$E_{1/2}$	V_r
実施例 1	3	612	0.52	49	614	0.50	47
実施例 2	6	620	0.60	48	610	0.58	45
実施例 3	8	590	0.63	38	603	0.60	42
実施例 4	10	600	0.58	53	587	0.52	55
実施例 5	13	624	0.55	52	622	0.55	58
比較例 1	—	620	0.65	25	650	0.75	90

(発明の効果)

以上説明したように、電荷輸送層に本発明のピリミジン誘導体 (1) を含有させることにより、高い感度と低い残留電位が得られ、かつ、繰り返し使用においても特性の劣化を伴わない電子写真感光体を得ることができる。

(17)

(18)

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は電子写真感光体の構成の一例 (断面図) を示すものであり、第 1 図において、1 は感光層、2 は電荷輸送層、3 は電荷発生層、4 は支持体をそれぞれ示す。

特許出願人

富士通株式会社

特許出願代理人

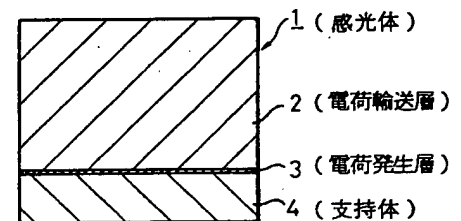
弁理士 青 木 朗

弁理士 内 田 幸 男

弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也



第 1 図

1... 感光体
2... 電荷輸送層
3... 電荷発生層
4... 支持体

(19)

第1頁の続き

⑫発 明 者 猿 渡 紀 男 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内